

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-183835
(43)Date of publication of application : 06.07.2001

(51)Int.CI. G03F 7/039
C08G 73/10
C08K 5/20
C08K 5/42
C08K 5/435
C08L 79/08
G03F 7/004
G03F 7/022
G03F 7/037
H01L 21/027

(21)Application number : 11-367005

(71)Applicant : ASAHI KASEI CORP
CLARIANT (JAPAN) KK

(22)Date of filing : 24.12.1999

(72)Inventor : SAKAMOTO MIYUKI
NISHIKAWA MASAHITO

(54) POSITIVE PHOTOSENSITIVE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition having high sensitivity, giving a high contrast pattern, capable of shortening a development time and excellent in the resolution, adhesiveness and pattern shape of a minute pattern.

SOLUTION: The new positive type photosensitive resin composition contains (A) 100 pts.wt. polyamide containing repeating units of a specified formula, (B) 1-50 pts.wt. photosensitive quinonediazido compound and (C) 1-50 pts.wt. amidophenol compound of a specified formula as essential components.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(13)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-183835

(P2001-183835A)

(43)公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード(参考)
G 03 F 7/039	5 0 1	C 03 F 7/039	5 0 1 2 H 0 2 5
C 08 G 73/10		C 08 G 73/10	4 J 0 0 2
C 08 K 5/20		C 08 K 5/20	4 J 0 4 3
5/42		5/42	
5/435		5/435	

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平11-367005

(22)出願日 平成11年12月24日 (1999.12.24)

(71)出願人 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(71)出願人 397040605
 クラリアント ジャパン 株式会社
 東京都文京区本駒込二丁目28番8号 文京
 グリーンコート センターオフィス9階

(72)発明者 坂本 幸
 静岡県富士市駒島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内

(74)代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ感光性組成物

(57)【要約】

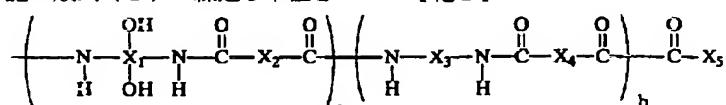
【課題】 高感度で高コントラストのパターンを得られると同時に、現像時間を短縮でき、微細パターンの解像性及び接着性、パターン形状に優れた感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 特定の一般式の繰返し単位を含むポリアミド100重量部、(B)感光性キノンジアジド化合物1~50重量部、及び(C)特定の一般式で示されるアミドフェノール化合物1~50重量部を必須成分とする新規なポジ型感光性樹脂組成物。

(2) 001-183835 (P2001-183835A)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)の繰返し単位を



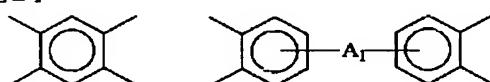
含むポリアミド100重量部、

【化1】

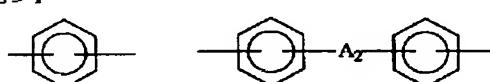
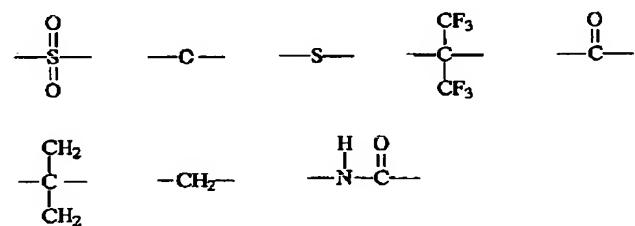
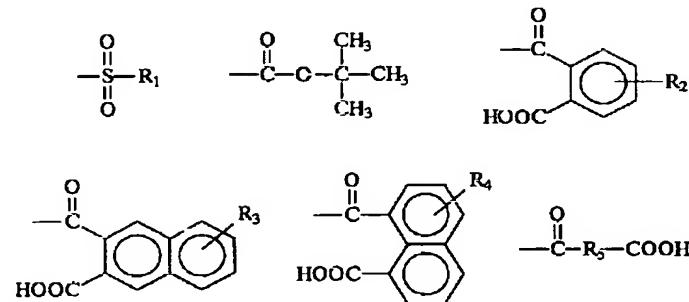
.... (1)

〔式中 X_1 は

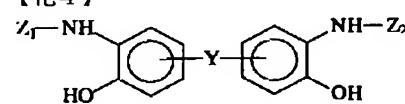
【化2】

 A_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ X_2 、 X_4 は

【化3】

 A_2 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ X_3 は2価の有機基 a 、 b はモル分率を表し、 $a+b=100$ モル% Z_1 、 Z_2 は式中 R_1 は炭素数1~15の炭化水素基、 R_2 、 R_3 、 R_4 は水素原子または炭素数1~6のアルキル基またはハロゲン、 R_5 は炭素数2~10の飽和脂肪族炭化水素 $a=60\sim100$ モル% $b=0\sim40$ モル% X_5 は、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族、脂環式または芳香族基である。】、(B) 感光性キノンジアジド化合物1~100重量部、および(C) 下記一般式(2)又は(3)で示されるアミドフェノール化合物1~100重量部を必須成分とするポジ型感光性樹脂組成物。

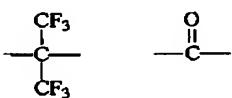
【化4】



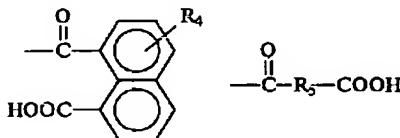
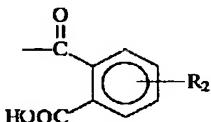
.... (2)

〔Yは単結合または

【化5】

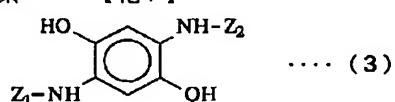


【化6】



基またはアルケニル基もしくはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基】、

【化7】



.... (3)

〔 Z_1 、 Z_2 は上記に同じ。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術的分野】本発明は高感度で高コントラストのパターンが得られると同時に、現像時間を短縮でき、微細パターンの解像性及び接着性、パターン形状

:(3) 001-183835 (P2001-183835A)

に優れる感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜として、優れた耐熱性と電気特性、機械特性などを併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。近年、半導体素子の更なる高集積化、大型化が進む中、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化の要求に応えるため LOC(リード・オン・チップ) や半田リフローによる表面実装等の方式が採用され、これまで以上に微細加工性、機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。これらの要求に対し、ポリイミド樹脂自身に感光性能を付与することで光による微細パターンの形成を容易にした感光性ポリイミド樹脂が開発・実用化され、広く用いられてきている。これらの技術の発展として、最近、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂の研究がなされており、例えば、特公平01-46862号公報、特開平08-269198号公報、特開昭64-6947号公報、特開平3-20743号公報においてはポリベンゾオキサゾール樹脂とキノンジアジド系感光剤よりなるポジ型感光性樹脂が開示されている。これは優れた耐熱性、電気特性、微細加工性をもち、ウェハーコート用途のみならず層間絶縁膜としての適用の可能性がある。

【0003】しかし、これらの感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂は、ノボラック樹脂とキノンジアジド系感光剤からなる一般的のポジレジストと比較すると、露光部と未露光部の溶解度差が小さく、すなわち低コントラスト

であり、かつ著しく低感度であるため実用上は問題があった。この技術に関しては、例えば特開平9-321038号公報、特開平8-123034号公報において開示されている技術も知られているが、コントラストを高めるためにキノンジアジド系感光剤の添加量を増やすと、現像時間が非常に長くなったり、微細パターンの解像性及び接着性、パターン形状が悪化する等の課題があり、未だ十分な特性が得られているとはいえない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、これら従来から要望されていた特性を同時に満たす感光性樹脂組成物を提供すること、すなわち、高感度で高コントラストのパターンを得られると同時に、現像時間を短縮でき、微細パターンの解像性及び接着性、パターン形状に優れた感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

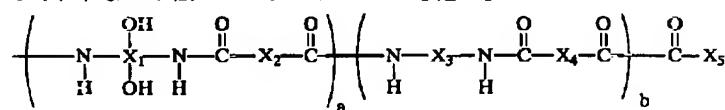
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、特定の構造を有するポリアミド(A)とキノンジアジド系感光剤、及び特定の化合物(C)よりなる感光性樹脂組成物が前記特性を満たし得ることを見出した。すなわち、本発明は、

(A) 下記一般式(1)の繰返し単位を含むポリアミド100重量部、

【0006】

【化8】

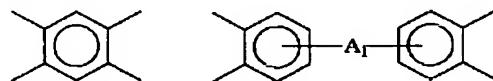


.... (1)

〔式中 X_1 は

【0007】

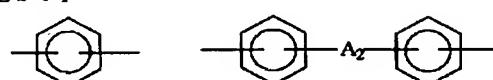
【化9】



A_1 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 X_2 、 X_4 は

【0008】

【化10】



A_2 は、単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 X_3 は2価の有機基

a 、 b はモル分率を表し、 $\text{a} + \text{b} = 100$ モル%

$\text{a} = 60 \sim 100$ モル%

$\text{b} = 0 \sim 40$ モル%

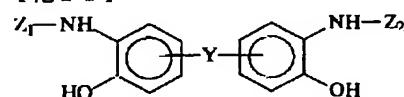
X_5 は、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族、脂環式または芳香族基である。〕

(B) 感光性キノンジアジド化合物1~100重量部および

(C) 下記一般式(2)又は(3)で示されるアミドフェノール化合物1~100重量部を必須成分とするポジ型感光性樹脂組成物である。

【0009】

【化11】



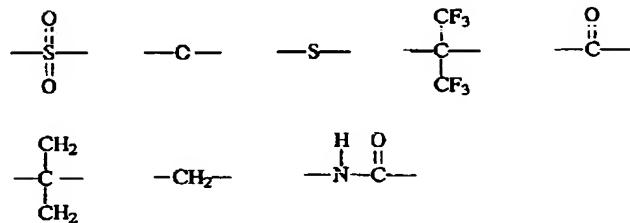
.... (2)

〔Yは単結合または

【0010】

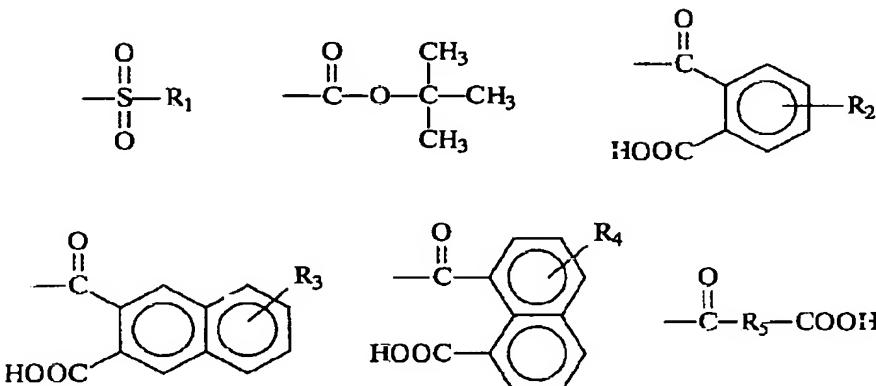
【化12】

!(4) 001-183835 (P2001-183835A)



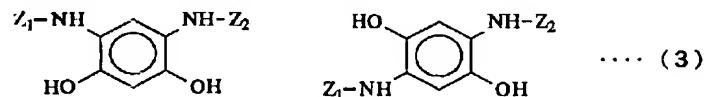
Z_1 、 Z_2 は
【0011】

【化13】



式中 R_1 は炭素数 1～15 の炭化水素基、 R_2 、 R_3 、
 R_4 は水素原子または炭素数 1～6 のアルキル基または
ハロゲン、 R_5 は炭素数 2～10 の飽和脂肪族炭化水素
基またはアルケニル基もしくはアルキニル基を少なくと

も 1 個を有する脂肪族基または環式化合物基】、
【0012】
【化14】

〔 Z_1 、 Z_2 は上記に同じ。〕

【0013】本発明におけるポリアミド (A) は、特開昭64-6947 号公報、特開昭60-223824 号公報、特開昭63-96162号公報、特開平5-197153号公報等に記載の方法である、ジカルボン酸を塩化チオニル等を用いて酸クロライド化し、ジヒドロキシジアミンと縮合させる方法や、ジカルボン酸とジヒドロキシジアミンをジシクロヘキシルカルボジイミド等の縮合剤により縮合する方法により得ることができる。これら縮合の際、ジカルボン酸に対して、ジヒドロキシジアミンを小過剰量を使用し、縮合する方法に引き続いて、酸無水物等を利用してアミンの末端を酸アミド化することにより得る。このポリアミドを約300～400°Cで加熱すると脱水閉環し、ポリベンゾオキサゾールという耐熱性樹脂に変化する。

【0014】本発明におけるジカルボン酸としては例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、3, 3'-ジフェニルジカルボン酸、3, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、3, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフ

エニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、4, 4'-ベンゾフェノンジカルボン酸、3, 3'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、3, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等が挙げられる。また使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

【0015】一方のジヒドロキシジアミンとしては例えば、2, 4'-ジヒドロキシ-*p*-フェニレンジアミン、2, 5'-ジヒドロキシ-*p*-フェニレンジアミン、4, 6'-ジアミノレゾルシノール、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシフェニル、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ジヒドロキシフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノ-3', 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニルヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ

!(5) 001-183835 (P2001-183835A)

フェニルヘキサフルオロプロパン、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルスルフォン等が挙げられる。また使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

【0016】この際、ジヒドロキシジアミンの一部を、全ジアミンの40モル%を超えない範囲でフェノール性OH基を持たない芳香族またはシリコーンジアミンを使用することもできる。フェノール性OHを持たないジアミンとしては例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2, 5-ジアミノトルエン、3, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノトルエン、m-キシリレン-2, 5-ジアミン、p-キシリレン-2, 5-ジアミン、2, 6-ジアミノ-2-ピリジン、2, 5-ジアミノ-2-ピリジン、2, 5-ジアミノ-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ジアミノ-2-シクロヘキサン、ピペラジン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2, 2-ジメチルアプロピレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2, 5-ジメチル-2-ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、3-メトキシ-2-ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2, 5-ジメチル-2-ヘプタメチレンジアミン、3-メチル-2-ヘプタメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルエタン、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-2-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-2-ジアミノ-2-ジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-2-ビフェニル、3, 3'-ジメトキシベンジジン、4, 4'-ジアミノ-2-テルフェニル、3, 3'-ジアミノ-2-テルフェニル、ビス(p-アミノ-2-シクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-2-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチル-2-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(2-メチル-2-アミノペンチル)ベンゼン、p-ビス(1, 1-ジメチル-5-アミノ-2-ペンチル)ベンゼン、1, 5-ジアミノ-

ナフタレン、2, 6-ジアミノ-1-ナフタレン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(ア-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(p-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(ア-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(ア-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシメチル)テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシメチル)テトラメチルジシロキサン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルフォン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4, 4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3', 5, 5'-テトラメチルジフェニルメタン、2, 6-ジアミノ-4-カルボキシリックベンゼン(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)エステル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。全ジアミンのうち、フェノール性OHを持たないジアミンのモル比が40%を超えると、本発明のポリアミドのアルカリ性現像液に対する親和性が著しく低下し、現像が実質的に不可能となるため好ましくない。

【0017】酸アミド化するために使用できる酸無水物等の例としては、無水マレイン酸、cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、等が挙げられるがこれに限定されるものではない。次に本発明におけるキノンジアジド系感光剤(B)は、一般にポジレジストに使用される、ポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォン酸エステルおよび/または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォン酸エステルを含むキノンジアジド系感光剤であれば、特に限定されるものではない。

【0018】本発明で用いるキノンジアジド系感光剤は、常法に従ってキノンジアジドスルフォン酸化合物をクロルスルフォン酸でスルフォニルクロライドとし、得られたキノンジアジドスルフォニルクロライドと、ポリヒドロキシ化合物とを縮合反応させることにより得られ

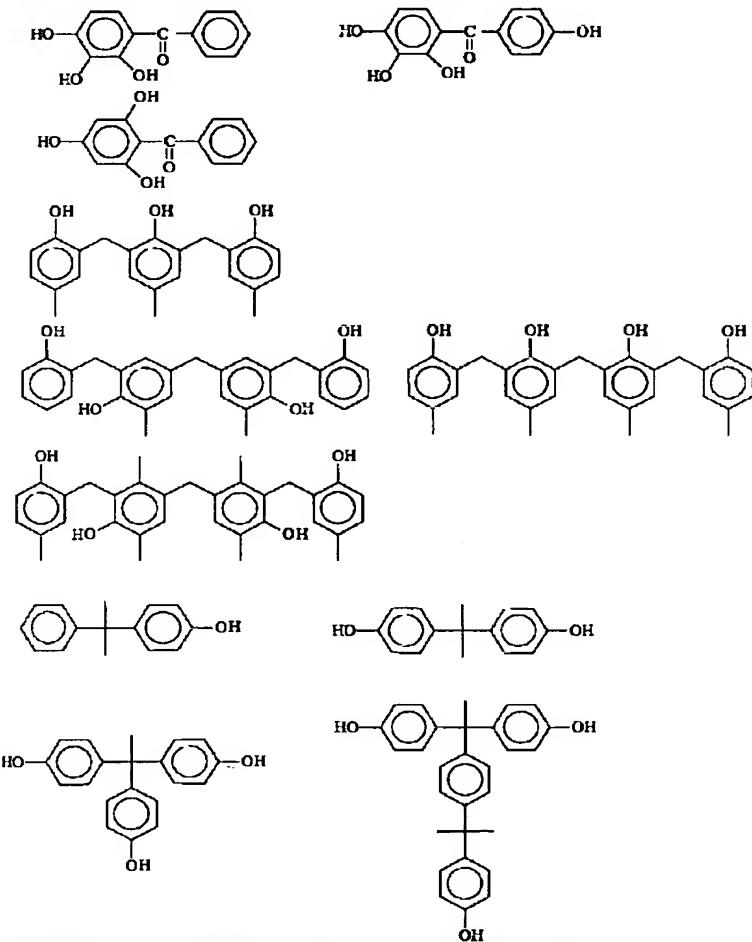
!(6) 001-183835 (P2001-183835A)

る。例えば、ポリヒドロキシ化合物と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルフォニルクロリドまたは1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルフォニルクロリドの所定量をジオキサン、アセトンまたはテトラヒドロフラン等の溶媒中において、トリエチルアミン等の塩基性触媒の存在下反応させてエステル化を行い、得られた生成物を水洗、乾燥することにより得ることができる。

【0019】本発明で用いられる感光剤の母核となるポリヒドロキシ化合物の具体例としては、以下の化合物を挙げられるが、これらに限定されるものではない。また使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。以下具体例を列挙する。

[0020]

【化15】



本発明で用いる感光剤の配合割合は、特に限定されるものではないが、ポリアミド100重量部に対して、通常、1～100重量部、好ましくは1～50重量部である。この配合比率が少なすぎると十分なコントラストが得られず、逆に配合比率が多くするとパターンの解像度が大幅に低下するだけでなく、フィルムの引っ張り伸び率が著しく低下する。

【0021】本発明で用いられる上記一般式(2)又は(3)で表されるアミドフェノール化合物(C)は、対応するジヒドロキシジアミン、またはその塩酸塩と対応する酸無水物、スルフォニルクロライド等を反応させることで得ることができる。本発明におけるジヒドロキシジアミンとしては例えば、2,4-ジヒドロキシ-*p*-フェニレンジアミン、2,5-ジヒドロキシ-*p*-フェニレンジアミン、4,6-ジアミノレゾルシノール、

3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニル、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシベンゾフェノン

!(7) 001-183835 (P2001-183835A)

ン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルфон、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルfon、3, 4'-ジアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルスルfon等が挙げられる。

【0022】一方の酸無水物、スルフォニルクロライドとしては無水タル酸、1, 2-ナフタレンジカルボン酸無水物、1, 8-ナフタレンジカルボン酸無水物、無水トリメリト酸、無水グルタル酸、ジメチルグルタル酸無水物、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、無水マレイン酸、メチル無水マレイン酸、c i s -4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、無水酢酸、ジ-*t*-ブチルジカルボネート、p-トルエンスルフォニルクロライド、メタンスルフォニルクロライド等が挙げられ、これはまた使用にあたっては、1種類でも2種類以上の混合物でもかまわない。

【0023】本発明で用いるアミドフェノール化合物(C)の配合割合は、特に限定されるものではないが、ポリアミド100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは1~50重量部である。この配合比率が少なすぎると現像時に残渣が発生し、逆に配合比率が多くすると、フィルムの引っ張り伸び率が著しく低下する。

【0024】本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて従来感光性樹脂組成物の添加剤として用いられている染料、界面活性剤、安定剤、溶解促進剤、基板との密着性を高めるための接着助剤等を添加することも可能である。染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等が、界面活性剤としては、例えばポリプロピレンジコールまたはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類及びその誘導体の非イオン系界面活性剤、例えばフロラード(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、スルフロン(商品名、旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤、例えばKP341(商品名、信越化学工業社製)等の有機シロキサン界面活性剤が、接着助剤の例としては、アルキルイミダゾリン、酷酸、アルキル酸、ポリヒドロキシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、*t*-ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー等、及び各種シランカップリング剤が、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物(例えば、BPF-D、PCP、あるいはMTrisPC、MtetratAPC等の直鎖状フェノール化合物、TrisP-HAP、TrisP-PHBA、TrisP-PA等の非直鎖状フェノール化合物(全て本州化学工業社製))等が例として挙げられる。

【0025】本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶

解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、アーブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレンジコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1, 3-ブチレンジコールアセテート、1, 3-ブチレンジコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等を単独または混合して使用できる。

【0026】本発明の現像液として用いられるアルカリ水溶液は、アルカリ可溶性ポリマーを溶解除去するものであり、アルカリ化合物を溶解した水溶液であることが必須である。アルカリ化合物としては、無機アルカリ性化合物、有機アルカリ性化合物のいずれをも用いることができる。無機アルカリ性化合物としては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素二カリウム、リン酸二水素ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニア等が使用できる。また、有機アルカリ化合物としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミン等が使用できる。更に、必要に応じて上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール、プロパンノール、エチレンジコール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤等を適量添加することができる。

【0027】本発明の感光性樹脂組成物は次のようにして使用できる。この組成物を適当な基板、例えばシリコンウェハー、セラミック基板、アルミ基板等にスピナーを用いた回転塗布やロールコーティングによる塗布を行う。これをオーブンやホットプレートを用いて50~140°Cで乾燥し、マスクを介して、コンタクトアライナーやステッパーを用いて化学線の照射を行う。次に照射部を現像液で溶解除去し、引き続きリンス液によるリンスを行うことで所望のレリーフパターンを得る。現像方法としてはスプレー、パドル、ディップ、超音波等の方式が可能である。リンス液は蒸留水、脱イオン水等が使用できる。このレリーフパターンを加熱処理して、オキサゾール構造を有する耐熱性被膜を形成することができる。

(8) 001-183835 (P2001-183835A)

本発明による感光性樹脂組成物は半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜等としても有用である。

【0028】

【実施例】(参考例)

(1) ポリアミドの合成

(参考例1) 搅拌機、滴下ロート及び温度計を付した31セパラブルフラスコに4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸(0.27モル、69.7g)とN, N-ジメチルアミノピリジン(0.03モル、3.7g)のN, N-ジメチルアセトアミド(600g)溶液に室温で塩化チオニル(0.63モル、75.0g)を滴下し、1時間搅拌する。この溶液を31セパラブルフラスコに入れた3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニルヘキサフルオロプロパン(0.30モル、

109.9g)のN, N-ジメチルアセトアミド(300g)の溶液に、0°Cで加え、室温下6時間搅拌する。この溶液に5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物(0.12モル、19.8g)を加え、更に10時間搅拌する。これをN, N-ジメチルアセトアミド(1000g)で希釈し、水に搅拌しながら滴下し、水を除去し、40°Cで真空乾燥し、ポリマー(P-1)を得た。このポリマーの1%N-メチル-2-ピロリドン溶液の還元粘度を測定したところ、 η_{sp} = 0.30であった。

(参考例2) 以下表1に示すように芳香族ジカルボン酸、無水カルボン酸を変更して参考例1と同様にしてポリマー(P-2~P-3)を合成した。

【0029】

【表1】

表1

参考例 No.	ポリマー No.	芳香族ジカルボン酸	無水カルボン酸	η_{sp}
1	P-1	4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 0.27mol, 69.7g	5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸 無水物 0.12mol, 19.8g	0.30
2	P-2	イソフタル酸 0.135mol, 22.4g テレフタル酸 0.135mol, 22.4g	5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸 無水物 0.12mol, 19.8 g	0.53
3	P-3	4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸 0.27mol, 69.7g	cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物 0.12mol, 18.2g	0.32

【0030】(2) アミドフェノール化合物の合成

(参考例5) 搅拌機、滴下ロート及び温度計を付した31セパラブルフラスコに3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシフェニルヘキサフルオロプロパン(0.30モル、109.9g)およびピリジン(0.60モル、47.7g)のテトラヒドロフラン(500g)の溶液に室温で無水フタル酸(0.60モル、88.9g)を加え、一晩搅拌する。この溶液を水に搅拌

しながら滴下し、水を除去、真空乾燥(40°C)により、表2に示すアミドフェノール化合物(M-1)を得た。

(参考例6) 以下表2に示すようにジアミン、無水カルボン酸等を変更して参考例5と同様にしてアミドフェノール化合物(M-2~M-5)を得た。

【0031】

【表2】

(9) 001-183835 (P2001-183835A)

表2

参考例 No.	化合物 No.	ジアミン	無水カルボン酸等
5	M-1	3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン 0.30mol, 109.9g	無水フタル酸 0.60mol, 88.9g
6	M-2	4, 6 -ジアミノレゾルシノール2塩酸塩 0.30mol, 63.9g	無水フタル酸 0.60mol, 88.9g
7	M-3	3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン 0.30mol, 109.9g	5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 0.60mol, 98.5g
8	M-4	3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン 0.30mol, 109.9g	メタンスルフォニルクロリド 0.60mol, 68.8g
9	M-5	3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルヘキサフルオロプロパン 0.30mol, 109.9g	ジ-t-ブチルジカルボネート 0.60mol, 131.0g

【0032】(3) キノンジアジド

アジドである。

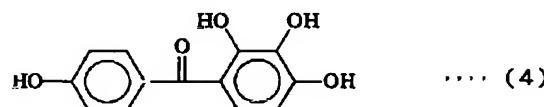
実施例に用いたキノンジアジドは以下のナフトキノンジ

【表3】

	ポリヒドロキシ化合物	置換部位	エステル化率
A-1	下記式(4)の化合物	4ナフトキノン	200/400
A-2	下記式(5)の化合物	4ナフトキノン	200/400
A-3	下記式(6)の化合物	1ナフトキノン	180/200

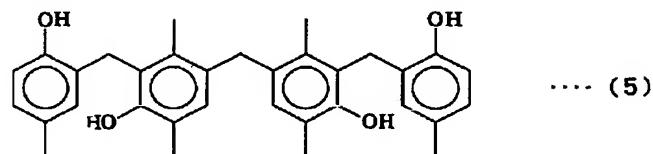
【0033】

【化16】



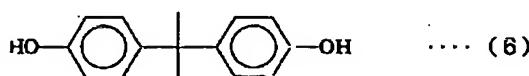
【0034】

【化17】



【0035】

【化18】



【0036】(実施例)

(実施例1) ポリアミド(P-1)100重量部、ナフトキノンジアジド(A-1)15重量部、アミドフェノール(M-1)10重量部をアーブチロラクトン230重量部に溶解した後、0.5μmのテフロンフィルター

で済過して感光性樹脂組成物を調製した。この組成物をリソテックジャパン社製スピンドルコーター(LARCUL TIMA-1000)にて、HMDSを用いて200°C、3分で処理した4インチシリコンウェハーにスピンドル塗布し、120°C、180秒間ホットプレートにてブリーフを行い、塗布後13μmの塗膜を形成する。膜厚は大日本スクリーン社製膜厚測定装置(ラムダエース)にて測定した。この塗膜に、テストパターンつきレチカルを通してi-線(365nm)の露光波長を有するステッパー(ニコン製、NSR-1755i7B)を用いて

(10) 01-183835 (P2001-183835A)

露光量を段階的に変化させて露光した。これをクラリアントジャパン製アルカリ現像液 (AZ 300 M I F デベロッパー 2. 38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液) で23℃の条件下で現像後膜厚が11.5 μmとなるように現像時間を調整して現像を行いポジ型パターンを形成した。結果を表3に示す。

【0037】(実施例2～8)表3に示した成分の組成物を用いて、実施例1と同様の操作により処理したとこ

ろ、表3に示すように良好な結果を得た。

(比較例1)実施例1において、アミドフェノール (M-1)を加えず、その他は実施例1と同様にして感光性樹脂組成物を調製し、同一条件で組成物を評価した。この結果を表3に示す。

【0038】

【表4】

表3

	感光性樹脂組成物	現像時間 [sec]	感度 [mJ/cm ²]	ドット剥離 [μm]	スカム	パターン形状
実施例1	(P-1) 100	82	700	3	なし	良好
	(A-1) 20					
	(M-1) 10					
実施例2	(P-1) 100	65	500	3	なし	良好
	(A-2) 20					
	(M-2) 10					
実施例3	(P-1) 100	70	450	3	なし	良好
	(A-2) 20					
	(M-3) 10					
実施例4	(P-2) 100	51	550	3	なし	良好
	(A-2) 20					
	(M-4) 10					
実施例5	(P-1) 100	102	450	4	なし	良好
	(A-2) 20					
	(M-5) 10					
実施例6	(P-2) 100	72	800	3	なし	良好
	(A-3) 20					
	(M-3) 10					
実施例7	(P-3) 100	85	450	3	なし	良好
	(A-2) 20					
	(M-3) 10					
実施例8	(P-3) 100	90	800	4	なし	良好
	(A-3) 20					
	(M-4) 10					
比較例1	(P-1) 100	188	700	15	あり	データー
	(A-1) 20					

【0039】・感度

50 μm以上のラインアンドスペースが解像する最小露光量を示す。

・スカム

10 μmラインアンドスペースの線間の残さの有無を光学顕微鏡で観察。

・ドット剥離

ドットパターンが剥離する最大のパターンサイズを光学顕微鏡で観察。

・パターン形状

10 μmラインアンドスペースの断面形状を電子顕微鏡で観察した。

【0040】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、高感度、高コントラストのパターンが得られると同時に、現像時間が短縮され、微細パターンの解像性及び接着性、パターン形状に優れた感光性樹脂組成物を提供することができ、半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜等に好適である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

C08L 79/08

G03F 7/004

7/022

7/037

識別記号

501

F I

C08L 79/08

G03F 7/004

7/022

7/037

(参考)

A

501

(11) 01-183835 (P2001-183835A)

H01L 21/027

H01L 21/30

502R

(72)発明者 西川 雅人
静岡県小笠郡大東町千浜3810 クラリアン
ト ジャパン株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA10
AA14 AA20 AB16 AB17 AC01
AD03 BC70 BC86 BE01 CB26
CB45 CC20
4J002 CM041 EP026 EV247 EV286
FD206 FD207 GP03
4J043 PA19 QB34 RA05 RA06 RA34
SA06 SA71 SA75 SA85 SB02
TA12 UA121 UA122 UA131
UA132 UB011 UB012 UB121
UB122 UB302 XA03 XB27
ZB22